

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФТАЛАТНЫХ СИСТЕМ

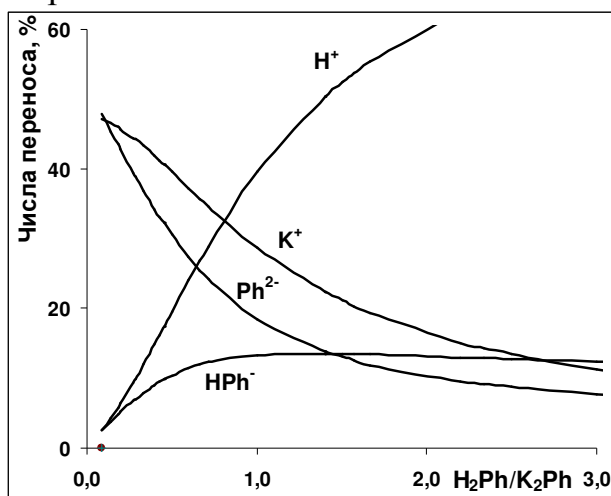
*Большаков Д. Н., Рубцов В. И.*

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

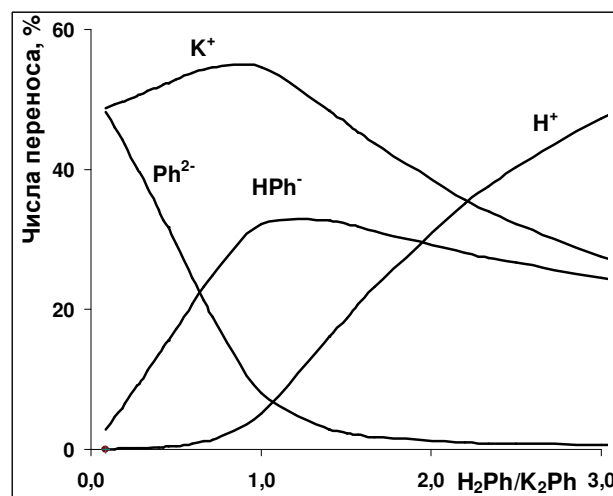
*bolshakov@univer.kharkov.ua*

В [1] нами было показана возможность определения подвижностей отдельных ионов на основании изучения концентрационной зависимости электропроводности в растворах смесей несимметричных электролитов с различным соотношением компонентов. Типичной для растворов несимметричных электролитов является ситуация появления в растворах заряженных ассоциатов, особенно при снижении диэлектрической проницаемости растворителя.

В настоящем исследовании на примере водных растворов фталевой кислоты, ее соли и их смесей показана методология исследования электропроводности с целью надежного определения электрокинетических параметров заряженных частиц, появляющихся вследствие ассоциации ионов, но не существующих в бесконечно разбавленном растворе. Основным условием возможности такого определения является обеспечение максимально возможных чисел переноса этих ионов. Перед проведением эксперимента было проведено математическое моделирование электропроводности растворов смесей фталевой кислоты и фталата калия с целью определения оптимального соотношения компонентов и области ионных сил обеспечивающих максимальную чувствительность электропроводности к присутствию ассоциированных форм. В качестве модельного уравнения, описывающего концентрационную зависимость электропроводности, выбрано полное уравнение Ли-Уитона [2]. Пример такого анализа в виде зависимости чисел переноса от соотношения компонентов для различных концентраций приведен на рис. 1.



а) ионная сила около  $1 \cdot 10^{-4}$  М



б) ионная сила около  $1 \cdot 10^{-2}$  М

Оптимально подобранное соотношение компонентов в соответствии с равновесными процессами, происходящими в растворе, обеспечивает непрерывное и максимальное изменение доли электропереноса всех ионов.

В соответствии с планом экспериментальное исследование проведено при 298 К. В работе получены данные электропроводности водных растворов смесей электролитов  $\text{H}_2\text{Ph-K}_2\text{Ph-H}_2\text{O}$ , а также индивидуальных электролитов  $\text{H}_2\text{Ph-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Ph-H}_2\text{O}$  и  $\text{KHPH-H}_2\text{O}$  при 25°C. Поскольку точные концентрации растворов обеспечивает только весовой метод их приготовления, особое внимание уделено оценке плотности смешанных растворов электролитов. Рассмотрены различные методы ее оценки на основании данных о плотности чистых растворов индивидуальных компонентов смеси и даны соответствующие рекомендации.

Поиск оптимальных значений параметров осуществлялся минимизацией функционала, а для уменьшения корреляции большого количества оптимизируемых параметров, стабилизации равновесного состава и параметров функции для описания коэффициентов активности ионов, оптимизация проводилась совместно с результатами потенциометрического изучения равновесий по данным ЭДС цепей без переноса [3], как ранее предложено нами в [4]. Функционал имеет вид:

$$\Phi = w_{\lambda} \sum_k \left( \lambda_k^{\hat{y}\hat{e}\hat{n}} - \lambda_k^{\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{o}} (\lg K_i, \lambda_j^0, R_j, b) \right)^2 + w_E \sum_m \left( E_m^{\hat{y}\hat{e}\hat{n}} - E_m^{\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{o}} (\lg K_i, E^0, b) \right)^2$$

где  $w_{\lambda}$  и  $w_E$  – весовые множители, отражающие дисперсию метода измерений,  $\lambda_j^0$ ,  $R_j$  – векторы предельных подвижностей и индивидуальные радиусов ионов соответственно,  $\lg K_i$ ,  $b$  – параметры функций, описывающих равновесные процессы.

Таким образом, в результате изучения электропроводности смесей несимметричных электролитов оценены предельные подвижности ионов и константы равновесий по обеим ступеням диссоциации из данных прямого кондуктометрического эксперимента. Параметры равновесий и предельная подвижность фталат-иона находится в хорошем согласии с литературными данными, а оптимальный подбор соотношений компонентов в смеси обеспечил расчет предельных подвижностей гидрофталат ионов.

- [1] Рубцов В. И., Большаков Д. Н. Вестник Харьковского ун-та. 2008. Химия. 16(39): 272-276.
- [2] Lee W. H., Wheaton R. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans., II. 1978; 74(8): 1456-82.
- [3] Hamer W. J., Acree, S. F. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1945, 35: 381-416.
- [4] Рубцов В. И., Большаков Д. Н. Тез. I Межд. научн. конф. «Совр. методы в теор. и exper. электрохимии», Плес. 2008: 49.